



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication : 0 565 403 A1

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑬ Numéro de dépôt : 93400805.3

⑮ Int. Cl.⁵ : C01B 33/145, G03C 9/08,
G03F 7/075

⑭ Date de dépôt : 29.03.93

⑯ Priorité : 08.04.92 FR 9204297

Inventeur : Corbel, Serge
22bis rue Général Castelnau
F-54600 Villers-les-Nancy (FR)

⑰ Date de publication de la demande :
13.10.93 Bulletin 93/41

Inventeur : Andre, Jean-Claude
38bis rue Sellier

⑯ Etats contractants désignés :
BE CH DE DK GB IT LI NL SE

F-54000 Nancy (FR)

⑰ Demandeur : SOCIETE FRANCAISE HOECHST
TOUR ROUSSEL HOECHST 1 Terrasse Bellini
F-92800 Puteaux (FR)

Inventeur : Jacquinot, Eric
22 rue de la Fontaine St. Martin

⑰ Inventeur : Darrou, Arnaud
14, rue Aristide Briand
F-54320 Neuves Maisons (FR)

F-60350 Attichy (FR)

Inventeur : Eranian, Armand

Résidence des Fontaines, 5 rue des
Pommerets

F-92310 Sevres (FR)

⑰ Mandataire : Rinuy, Santarelli
14, avenue de la Grande Armée
F-75017 Paris (FR)

⑯ Dispersions silico-acryliques, leur procédé d'obtention, leur application en stéréophotolithographie et procédé de préparation d'objets en résine.

⑯ Dispersions de silice colloïdale dans un acrylate d'alcool ou un mélange d'acrylates d'alcool de formule générale (I)

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - \text{CHR} - \text{CHOH} - \text{R}_1$ (I)
dans laquelle soit R et R₁, identiques, représentent un atome d'hydrogène, soit R et R₁, différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, contenant pondéralement de 50 à 70% de silice à l'état de particules discrètes, polydispersées, non liées entre elles par des liaisons siloxane d'un diamètre moyen compris entre 10 et 50 nm, procédé de préparation de ces dispersions, utilisation de ces dispersions en stéréophotolithographie et procédé de préparation d'objets en résine photosensible.

EP 0 565 403 A1

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

La présente invention concerne des dispersions silico-acryliques, leur procédé d'obtention, leur application en stéréophotolithographie et un procédé de préparation d'objets en résine.

La stéréophotolithographie est actuellement de plus en plus utilisée pour fabriquer des pièces complexes de petites dimensions, à partir de résines photosensibles. Les résines actuellement disponibles sur le marché pour cette technique, ne permettent pas encore d'obtenir des objets répondant à toutes les exigences de l'utilisateur qui souhaite disposer, à faible prix, d'objets fiables, de bonne présentation, possédant d'excellentes propriétés mécaniques et un vieillissement correct.

Afin de répondre à cette demande, la demanderesse a découvert avec étonnement que certaines dispersions de silice colloïdale présentent d'excellentes propriétés applicatives en stéréophotolithographie.

On connaît déjà des dispersions de silice colloïdale dans l'acrylate d'hydroxy-2 éthyle, mais à la connaissance de la demanderesse, ces dispersions de silice, d'une part sont monodisperses c'est à dire que les particules de silice dispersées présentent sensiblement toutes un même diamètre moyen, et d'autre part elles contiennent pondéralement moins de 50% de silice. Ces dispersions sont aisément obtenues en mélangeant, à la température ambiante, un hydrosol de silice monodisperse, sous forme acide, contenant moins de 50% en poids de silice colloïdale, dont les particules discrètes de silice, non liées entre elles par des liaisons siloxane, présentent un diamètre moyen identique compris entre 10 et 50 nm, avec de l'acrylate d'hydroxy-2 éthyle, puis en éliminant l'eau de ce mélange, habituellement par distillation azéotropique sous pression réduite, jusqu'à l'obtention d'un organosol de silice pratiquement exempt d'eau et contenant pondéralement moins de 50% de silice.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet des dispersions de silice colloïdale dans un acrylate d'alcanol, ou un mélange d'acrylates d'alcanols, de formule générale (I).

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - \text{CHR} - \text{CHOH} - \text{R}_1$, (I) dans laquelle soit R et R₁, identiques, représentent un atome d'hydrogène, soit R et R₁, différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, caractérisées par le fait qu'elles contiennent pondéralement de 50 à 70% de silice à l'état de particules discrètes, polydispersées, non liées entre elles par des liaisons siloxane d'un diamètre moyen compris entre 10 et 50 nm.

Par "polydispersées", l'on entend que l'étude de la dispersion des particules indique l'existence de plusieurs pics, correspondant donc à plusieurs diamètres moyens.

Parmi ces dispersions, l'invention a notamment pour objet des dispersions caractérisées par le fait

que 20 à 50% en poids de la silice présente est sous forme de particules discrètes, d'un diamètre moyen identique, inférieur ou égal à la moitié du diamètre moyen d'au moins 50% en poids des particules de silice restantes.

Parmi ces dernières dispersions, l'invention a notamment pour objet une dispersion de silice colloïdale dispersée dans de l'acrylate d'hydroxy-2 éthyle contenant pondéralement de 50 à 70 % de silice à l'état de particules discrètes non liées entre elles par des liaisons siloxane, présentant pour 40 à 50 % en poids d'entre elles un diamètre moyen d'environ 13 nm, et pour le complément à 100 %, un diamètre moyen d'environ de 50 nm.

Les acrylates d'alcanols de formule générale (I) sont soit, et de préférence l'acrylate d'hydroxy-2 éthyle, soit un mélange en proportions variables des monoesters de l'acide acrylique avec le propanediol-1,2. Ces monomères sont connus et ils sont commercialisés stabilisés avec de 0,1 à 0,01 % en poids d'un stabilisant tel que le paraméthoxyphénol. Ce stabilisant est conservé dans les dispersions de la présente invention, en cas d'utilisation des tels produits commerciaux.

L'invention a tout particulièrement pour objet les dispersions de silice colloïdale décrites dans les exemples.

La présente demande a aussi pour objet un procédé de préparation des dispersions ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on mélange, sous agitation, à la température ambiante, un hydrosol de silice, monodisperse, sous forme acide, contenant pondéralement 30 à 50 % de silice à l'état de particules discrètes non liées entre elles par des liaisons siloxane, d'un diamètre moyen de 10 à 50 nm avec une quantité calculée d'un acrylate d'alcanol ou d'un mélange d'acrylate d'alcanol de formule générale (I) ci-dessus de manière à obtenir le taux de silice désiré compris entre 50 et 70 % en poids, puis que l'on distille l'eau présente dans cette dispersion, à une température inférieure à 55°C, sous pression réduite et sous agitation, jusqu'à un taux d'eau résiduelle inférieur à 1 % en poids, déterminé par la méthode de Karl Fischer, pour obtenir une dispersion monodisperse de silice colloïdale dans l'acrylate d'alcanol, ou le mélange d'acrylates d'alcanols de formule générale (I) choisi, contenant de 50 à 70 % en poids de silice sous forme de particules discrètes non liées entre elles par des liaisons siloxane, présentant un diamètre moyen de 10 à 50 nm que l'on isole ou, si désiré l'on mélange, à la température ambiante, dans des proportions convenables, avec une ou plusieurs autres dispersions monodispersées de silice colloïdale de granulométrie souhaitée et de taux de silice adéquat, dans un acrylate d'alcanol, ou un mélange d'acrylates d'alcanols de formule générale (I) identique et préparées selon le procédé décrit ci-dessus, de manière à obtenir la dispersion silicoacrylique polydisperse souhaitée.

tée.

La présente demande a notamment pour objet le procédé ci-dessus caractérisé par le fait que l'on prépare une dispersion monodisperse de particules de silice colloïdale d'un certain diamètre que l'on mélange avec au moins une dispersion monodisperse de particules de silice colloïdale d'un diamètre moyen inférieur ou égal à la moitié du diamètre moyen des premières particules de silice, les dernières particules de silice représentant 20 à 50 % en poids de la silice présente, tandis que les premières particules de silice représentent au moins 50 % des particules de silice restantes.

Elle a particulièrement pour objet le procédé ci-dessus caractérisé par le fait que 40 à 50 % en poids des particules de silice ont un diamètre moyen d'environ 13 nm, et le complément à 100 % a un diamètre moyen d'environ 50 nm.

Ainsi, pour obtenir une dispersion selon la présente invention contenant de l'acrylate d'hydroxy-2 éthyle, 62,5 % de silice à l'état de particules discrètes présentant pour 48 % en poids d'entre elles, un diamètre moyen de 13 nm et pour le complément à 100 %, un diamètre moyen de 50 nm, on mélange, à la température ambiante, des quantités identiques d'une dispersion de silice colloïdale monodisperse dans l'acrylate d'hydroxy-2 éthyle contenant 60 % en poids de silice à l'état de particules d'un diamètre moyen de 13 nm et d'une dispersion de silice colloïdale monodisperse dans l'acrylate d'hydroxy-2 éthyle contenant 65 % en poids de silice à l'état de particules d'un diamètre moyen de 50 nm.

La présente invention a aussi pour objet des dispersions de silice colloïdale obtenues par les procédés ci-dessus.

Les hydrosols de silice, monodisperses, sous forme acide, sont obtenus par des procédés connus, notamment par lixiviation de l'hydrosol de silice correspondant commercial stabilisé par un agent alcalin, tel que l'ammoniaque ou un hydroxyde de métal alcalin sur un lit de résine échangeuse de cations sous forme acide. On peut citer par exemple ceux commercialisés sous les noms de KLEBOSOL^R par la Société Française Hoechst.

Les dispersions silico-acryliques selon la présente invention peuvent être, soit diluées en toutes proportions avec un acrylate d'alcanol de formule générale (I), pour diminuer, si désiré, leur concentration en silice, soit concentrées sous pression réduite et sous agitation, à une température inférieure à 55°C, pour éléver, si désiré, leur concentration en silice jusqu'à 70 % en poids.

Le taux de silice des dispersions silico-acryliques selon la présente invention, est déterminé par calcination d'un échantillon de poids connu. Quant à la granulométrie, elle peut être déterminée par microscopie électronique en transmission ou, indirectement, par adsorption d'azote après séchage de la disper-

sion selon S. Brunauer et al., J.Amer, Chem. Soc., 60, 309 (1938).

Les dispersions silico-acryliques selon la présente invention présentent d'intéressantes propriétés en stéréophotolithographie.

Pour leur application en stéréophotolithographie, on introduit par exemple dans les dispersions selon la présente invention, jusqu'à 5 % en poids d'un ou plusieurs amorceurs de polymérisation photosensibles désignés couramment photoamorceurs, tel qu'un dérivé d'une cétone aromatique substituée comme la benzophénone, l'hydroxy-1 cyclohexylphénylcétone, la méthyl-2 morpholino-2 paraméthylthiopropiophénone. On peut également introduire divers additifs classiques pour ce type d'application, tels qu'un inhibiteur de polymérisation comme le paraméthoxyphénol, l'hydroquinone, un co-amorceur, un dispersant, des colorants et/ou des pigments. Généralement, le poids total des additifs introduits est inférieur à 10% en poids de la dispersion. Avantageusement, dans les dispersions selon la présente invention destinées à la stéréophotolithographie, on complète le taux d'un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation radicalaire tels que le paraméthoxyphénol ou l'hydroquinone, jusqu'à 2 % en poids, on évite ainsi des polymérisations parasites, et notamment, celles induites par la lumière diffusée par les particules de silice lors de leur irradiation à l'aide d'un faisceau laser actif.

Il est également possible de remplacer, partiellement ou totalement, le ou les amorceurs de polymérisation photosensibles par un ou plusieurs amorceurs de polymérisation thermiques tels que le peroxyde de benzoyle lorsque l'on utilise un laser thermique du type CO₂ en SPL.

Le ou les amorceurs photosensibles ou thermiques utilisés, ainsi que les divers additifs, sont généralement introduits dans les dispersions selon la présente invention, juste avant leur utilisation en stéréophotolithographie. Toutefois, il est avantageux qu'un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation radicalaire tels que le paraméthoxyphénol, ou l'hydroquinone soient présents au cours de leur préparation.

En stéréophotolithographie, les dispersions selon la présente invention présentent d'intéressantes propriétés, et notamment elles conduisent pendant et après la polymérisation induite avec un faisceau laser, à de très faibles retraits volumiques.

On définit le retrait volumique par la relation (1) :

$$r\% = 100 \frac{dp - dm}{dm} \quad (1)$$

dans laquelle dm et dp représentent respectivement la masse volumique du monomère et du monomère polymérisé. Ces masses volumiques sont déterminées par les méthodes classiques.

Pour connaître et étudier le retrait en cours de la polymérisation, on dépose sur une coupelle suspendue avec des fils à un plateau d'une balance de précision, une fine couche d'une dispersion selon la pré-

sente invention, contenant 2 % en poids de méthyl-2 morpholino-2 paraméthylthiopropiophénone. Après avoir noté la masse de l'échantillon, on immerge complètement la coupelle dans de l'huile de paraffine de densité 0,86. La différence des masses de l'échantillon dans l'air et dans l'huile de paraffine permet de connaître son volume. L'échantillon au sein de l'huile de paraffine est alors irradié avec un faisceau lumineux UV, il polymérise lentement. La masse de l'échantillon dans l'huile de paraffine varie en fonction de la variation de son volume au cours de la polymérisation. Parallèlement, on effectue la même expérience en l'absence de monomère et on retranche les valeurs obtenues des valeurs expérimentales trouvées avec l'échantillon.

Toutes les minutes, on calcule à l'aide de la relation (1) le retrait volumique, puis on construit le graphe du retrait volumique ainsi calculé en fonction du temps de polymérisation. On constate ainsi qu'avec les dispersions selon la présente invention, le retrait est nul en début de polymérisation, puis il croît régulièrement en fonction du temps, jusqu'à une valeur limite identique à la valeur trouvée directement sur le polymère par application de la relation (1).

Les dispersions selon la présente invention présentent également un bonne profondeur de polymérisation. Cette caractéristique est un facteur important pour l'obtention d'objets en stéréophotolithographie, car une profondeur de polymérisation trop faible ne permet pas un accrochage satisfaisant des couches. Par ailleurs, de par leurs bonnes propriétés de transparence, les dispersions selon l'invention diffusent peu de lumière active, ce qui entraîne une bonne résolution spatiale.

Pour déterminer la profondeur de polymérisation, on place dans une cuve pour spectrophotomètre UV, de section 1 cm², l'échantillon de la dispersion à tester contenant 1 % en poids d'IRGATURER 500 qui est un mélange équivalents de benzophénone et d'hydroxy-1 cyclohexylphénylcétone, puis l'échantillon est irradié ponctuellement avec un rayon laser pendant une durée déterminée (1 minute pour un laser d'une puissance de 100 mW). On vide ensuite la cuve, on lave à l'acétone le polymère obtenu, puis on mesure la hauteur du pic du polymère formé au point d'impact du rayon laser. Pour les différentes dispersions selon la présente invention, les hauteurs des pics mesurées varient de 4 à 7 mm, correspondant à une très bonne profondeur de polymérisation.

Les dispersions selon la présente invention présentent aussi une viscosité satisfaisante pour réaliser sans problème des objets de forme complexe en stéréophotolithographie.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1

On mélange à la température ambiante, sous agitation,

5 8000 g d'un hydrosol de silice commercialisé sous le nom de KLEBOSOL^R 1344 Na par la Société Française Hoechst présentant un pH de 9,7 et contenant pondéralement 69,6 % d'eau, 0,4 % de Na₂O et 30 % de silice à l'état de particules monodisperses, non liées entre elles par des liaisons siloxane et présentant un diamètre moyen de 13 nm avec 708 g (0,9 l) d'une résine échangeuse de cations à groupements sulfoniques sous forme acide et d'une capacité d'échange de 2 eq/l. Après une heure d'agitation, la résine est séparée du milieu réactionnel par filtration. On obtient ainsi environ 8000g d'un hydrosol de silice acide présentant un pH = 2, et contenant pondéralement environ 70 % d'eau et 30 % de silice à l'état de particules monodisperses d'un diamètre moyen de 13 nm.

On mélange, sous agitation, à la température ambiante, 4130,2 g de l'hydrosol de silice acide préparé ci-dessus avec 851,3 g d'acrylate d'hydroxy-2 éthyle commercial et 17,2 g d'hydroquinone. Puis, l'eau présente dans le milieu réactionnel est distillée sous agitation, à une température inférieure à 55°C, sous une pression réduite progressivement de 60 à 20 mbar.

On obtient ainsi 2110 g d'un organosol de silice contenant pondéralement 38,4 % d'acrylate d'hydroxy-2 éthyle, 0,6 % d'eau déterminée par la méthode de Karl Fischer, 0,8 % d'hydroquinone et 60,2 % de silice à l'état de particules discrètes, monodisperses, d'un diamètre moyen de 13 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxane et présentant à 20°C, une densité de 1,576 et une viscosité Brookfield de 2200 mPa.s à 780 tours par minute.

EXEMPLE 2

On prépare comme précédemment un hydrosol acide de silice, présentant un pH = 2,1 et contenant

pondéralement 50 % d'eau et 50 % de silice à l'état de particules discrètes, monodisperses, d'un diamètre moyen de 50 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxane, à partir d'un hydrosol de silice commercial stabilisé, présentant un pH de 9,3 et contenant pondéralement 50 % d'eau, 0,3 % de Na₂O et 49,7 % de silice à l'état de particules monodisperses, d'un diamètre moyen de 50 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxane.

On mélange ensuite sous agitation et à la température ambiante, 2808,3 g de cet hydrosol acide de silice avec 611,4 g d'acrylate d'hydroxy-2 éthyle et 16,6 g d'hydroquinone. Puis l'eau présente dans le milieu réactionnel est éliminée par distillation, sous agitation, à une température inférieure à 55 °C, sous une pression réduite progressivement de 60 à 20 mbar.

On obtient ainsi 2035 g d'une dispersion silico-acrylique contenant pondéralement 30,3 % d'acrylate

d'hydroxy-2 éthyle, 0,8 % d'hydroquinone, 0,7 % d'eau et 68,2 % de silice à l'état de particules discrètes, monodisperses, d'un diamètre moyen de 50 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxane, et présentant une viscosité Brookfield, déterminée à 20°C, sous 780 tours par minute de 8000 mPa.s.

Cette dispersion silico-acrylique est ensuite diluée avec 100 g d'acrylate d'hydroxy-2 éthyle pour amener son titre en silice à 65 % en poids. On obtient ainsi une dispersion silico-acrylique présentant, à 20°C, une densité de 1,635 et une viscosité Brookfield de 740 mPa.s, sous 780 tours par minute et contenant pondéralement 33,5 % d'acrylate d'hydroxy-2 éthyle, 0,7 % d'eau, 0,8 % d'hydroquinone et 65 % de silice à l'état de particules monodisperses d'un diamètre moyen de 50 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxane.

EXEMPLE 3

On mélange sous agitation, à la température ambiante, 500 g de la dispersion silico-acrylique obtenue à l'exemple 1 et 500 g de la dispersion silico-acrylique obtenue à l'exemple 2. On obtient ainsi 1000 g d'une dispersion silico-acrylique contenant pondéralement 36 % d'acrylate d'hydroxy-2 éthyle, 0,7 % d'eau, 0,7 % d'hydroquinone et 62,5 % de silice à l'état de particules discrètes, polydisperses, non liées entre elles par des liaisons siloxane dont 48 % d'entre elles en poids, présentent un diamètre moyen de 13 nm et 52 % un diamètre moyen de 50 nm. Cette dispersion présente une densité de 1,605.

EXEMPLE 4

On mélange sous agitation, à la température ambiante, 666,7 g de l'hydrosol acide de silice préparé à l'exemple 1 avec 200 g d'un mélange de monoester de l'acide acrylique avec le propanediol-1,2 contenant 75 % d'acrylate d'hydroxy-2 propyle, 25 % d'acrylate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle et 33,4 g d'hydroquinone. Puis, l'eau présente dans ce milieu réactionnel est distillée, sous agitation, à une température inférieure à 55°C, sous une pression réduite progressivement de 60 à 20 mbar. On obtient ainsi 400 g d'une dispersion silico-acrylique contenant pondéralement 48 % de monoesters de l'acide acrylique avec le propanediol-1,2, 0,8 % d'hydroquinone, 0,8 % d'eau et 50 % de silice à l'état de particules monodisperses, d'un diamètre moyen de 13 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxane et présentant à 20 °C, une densité de 1,446 et une viscosité Brookfield, à 780 tours par minute, de 1528 mPa.s.

EXEMPLE 5

Dans la dispersion préparée à l'exemple 3, on introduit à la température ambiante, sous agitation, 1 %

en poids de benzophénone et 1 % en poids d'hydroxy-1 cyclohexylphénylcétone, puis avec ce mélange, on prépare sur une machine de stéréophotolithographie équipée d'une source laser à argon ionisé fonctionnant dans l'ultraviolet (351 et 363 nm) un cube alvéolé de 30 mm d'arête contenant 36 alvéoles parallélépipédiques, avec une grille de maille de 5 mm, avec une vitesse de déplacement du faisceau laser de 2,4 cm/s, une puissance de 400 mW et une épaisseur de couche de 0,25 mm. On obtient ainsi avant la post-polymérisation, un objet transparent, d'excellente présentation, avec des parois épaisses, régulières et bien définies. Après une post-polymérisation de 90 minutes dans une étuve à 150 °C, le cube alvéolé est totalement dur et il ne présente ni fissure, ni trace de silice en surface. Le retrait volumique est de 4 % ($\delta p = 1,666$).

EXEMPLES 6 ET 7

On prépare un cube alvéolé, comme dans l'exemple 5, avec les dispersions préparées dans les exemples 1 et 2 dans lesquelles on a introduit 1 % en poids de benzophénone et 1 % en poids d'hydroxy-1 cyclohexylphénylcétone. On obtient ainsi deux cubes alvéolés de présentation correcte, avec des parois transparentes et bien définies. Le retrait volumique est de 6 % pour la dispersion de l'exemple 1 et de 1,5 % pour la dispersion de l'exemple 2.

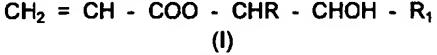
EXEMPLE DE COMPARAISON N°1

Dans une dispersion commerciale de silice dans l'acrylate d'hydroxy-2 éthyle contenant pondéralement 69,2 % d'acrylate d'hydroxy-2 éthyle, 0,8 % d'eau et 30 % de silice à l'état de particules discrètes, monodisperses, d'un diamètre moyen de 13 nm, présentant une densité de 1,259, on prépare comme dans l'exemple 5 un cube alvéolé après introduction dans la dispersion de 1 % en poids de benzophénone et de 1 % en poids d'hydroxy-1 cyclohexylphénylcétone.

On obtient ainsi un cube de très mauvaise présentation avec des parois boursouflées et une mauvaise adhérence entre les couches. Le retrait volumique de cette dispersion est de 15 %.

Revendications

1. Dispersion de silice colloïdale dans un acrylate d'alcanol ou un mélange d'acrylates d'alcanols de formule générale (I)



dans laquelle soit R et R₁, identiques, représentent un atome d'hydrogène, soit R et R₁, différents, représentent un atome d'hydrogène ou un

radical méthyle, caractérisées par le fait qu'elles contiennent pondéralement de 50 à 70% de silice à l'état de particules discrètes, polydisperses, non liées entre elles par des liaisons siloxane d'un diamètre moyen compris entre 10 et 50 nm.

2. Dispersions selon la revendication 1, caractérisées par le fait que 20 à 50 % en poids de la silice présente est sous forme de particules discrètes d'un diamètre moyen identique, inférieur ou égal à la moitié du diamètre moyen d'au moins 50 % en poids des particules de silice restantes.

3. Dispersions selon la revendication 2, caractérisées par le fait qu'elles contiennent pondéralement dans l'acrylate d'hydroxy-2 éthyle de 50 à 70 % de silice à l'état de particules discrètes non liées entre elles par des liaisons siloxane, présentant pour 40 à 50 % en poids d'entre elles, un diamètre moyen d'environ 13 nm, et pour le complément à 100 %, un diamètre moyen d'environ 50 nm.

4. Procédé de préparation des dispersions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on mélange, sous agitation, à la température ambiante, un hydrosol de silice, monodisperse, sous forme acide, contenant pondéralement 30 à 50 % de silice à l'état de particules discrètes non liées entre elles par des liaisons siloxane, d'un diamètre moyen de 10 à 50 nm avec une quantité calculée d'un acrylate d'alcanol, ou d'un mélange d'acrylates d'alcanols de formule générale (I)

$$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - \text{CHR} - \text{CHOH} - \text{R}_1 \quad (\text{I})$$

dans laquelle soit R et R₁, identiques, représentent un atome d'hydrogène, soit R et R₁, différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, de manière à obtenir le taux de silice désiré compris entre 50 et 70 % en poids, puis que l'on distille l'eau présente dans cette dispersion, sous agitation, à une température inférieure à 55 °C, et sous pression réduite, jusqu'à un taux d'eau résiduelle inférieur à 1 % en poids, déterminé par la méthode de Karl Fischer, pour obtenir une dispersion monodisperse de silice colloïdale dans l'acrylate d'alcanol ou le mélange d'acrylates d'alcanols de formule générale (I) choisi, contenant de 50 à 70 % en poids de silice sous forme de particules discrètes non liées entre elles par des liaisons siloxane, présentant un diamètre moyen de 10 à 50 nm que l'on mélange, à la température ambiante, dans des proportions convenables, avec une ou plusieurs autres dispersions monodisperses de silice colloïdale de granulométrie souhaitée et de taux en silice adéquat, dans un acrylate d'alcanol ou un mélange d'acrylates d'alcanols de formule générale (I) identique et préparées selon le procédé décrit ci-dessus, de manière à obtenir la dispersion silico-acrylique polydisperse souhaitée.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on prépare une dispersion monodisperse de particules de silice colloïdale d'un certain diamètre que l'on mélange avec au moins une dispersion monodisperse de particules de silice colloïdale d'un diamètre moyen inférieur ou égal à la moitié du diamètre moyen des premières particules de silice, les dernières particules de silice représentant 20 à 50 % en poids de la silice présente, tandis que les premières particules de silice représentent au moins 50 % des particules de silice restantes.

10. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé par le fait que 40 à 50 % en poids des particules de silice ont un diamètre moyen d'environ 13 nm, et le complément à 100 % a un diamètre moyen d'environ 50 nm.

15. Utilisation en stéréophotolithographie, à titre de résine, de dispersions de silice colloïdale dans un acrylate d'alcanol et un mélange d'acrylates d'alcanols de formule générale (I)

$$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - \text{CHR} - \text{CHOH} - \text{R}_1 \quad (\text{I})$$

dans laquelle soit R et R₁, identiques, représentent un atome d'hydrogène, soit R et R₁, différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, caractérisées par le fait qu'elles contiennent pondéralement de 50 à 70% de silice à l'état de particules discrètes, non liées entre elles par des liaisons siloxane d'un diamètre moyen compris entre 10 et 50 nm.

20. Utilisation en stéréophotolithographie, à titre de résine, des dispersions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.

25. Utilisation en stéréophotolithographie, à titre de résine, des dispersions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, obtenues par le procédé de l'une quelconque des revendications 4 à 6.

30. Utilisation en stéréophotolithographie, à titre de résine, des dispersions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, obtenues par le procédé de l'une quelconque des revendications 4 à 6.

35. Utilisation en stéréophotolithographie, à titre de résine, des dispersions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, obtenues par le procédé de l'une quelconque des revendications 4 à 6.

40. Utilisation en stéréophotolithographie, à titre de résine, des dispersions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, obtenues par le procédé de l'une quelconque des revendications 4 à 6.

45. Utilisation en stéréophotolithographie, à titre de résine, des dispersions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, obtenues par le procédé de l'une quelconque des revendications 4 à 6.

50. Procédé de préparation d'objets en résine photosensible, caractérisé par le fait que l'on utilise dans le procédé conventionnel une dispersion de silice colloïdale selon l'une des revendications 1 à 3 ou obtenue selon le procédé d'une quelconque des revendications 4 à 6.

55.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 93 40 0805

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 460 560 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) * page 3, ligne 37 - ligne 44 * * page 4, ligne 24 * * page 7, ligne 15 - ligne 24 * ---	1-3	C01B33/145 G03C9/08 G03F7/075
A	EP-A-0 220 026 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LTD) * page 7, ligne 18 - ligne 28; exemple 1 * ---	1-6	
A	EP-A-0 393 673 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) * revendications 1,7,9-12 *	7-10	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)			
C01B G03C G03F			

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 11 JUIN 1993	Examinateur DUPART J-M.B.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant		